

DERWENT-ACC-NO: 1994-028691

DERWENT-WEEK: 199404

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Colour filter with good heat and light resistance -
contains a thermosetting resin or a photohardening resin
coloured by a dye

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON KAYAKU KK[NIPK]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0161628 (May 29, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05333207 A	December 17, 1993	N/A	009	G02B 005/20

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05333207A	N/A	1992JP-0161628	May 29, 1992

INT-CL (IPC): G02B005/20, G03F007/004, G09F009/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05333207A

BASIC-ABSTRACT:

A colour filter contains a thermosetting resin or a photohardening resin coloured by a dye, the salt of which is formed with a counter ion of formula (A)+ (I)

A= 1-18C (branched chain)alkylamine which can be interrupted by an oxygen atom, 2-6C alkanolammonium or cyclohexylammonium.

Dye used for colouring a thermosetting resin or photohardening resin is a metal-contg. phthalocyanine dye, yellow dye and/or aromatic nitro cpd. the salts of which are formed with counter ions of formula (I).

Anionic dye contg. at least a counter ion of formula (I) is obtd. by e.g. reacting 1 mol. of an anionic dye with more than 1mol. of amine such as methylamine, diethanolamine or cyclohexylamine in acidic-neutral condition. Anionic dye for forming the salt is pref. azo dye, anthraquinone dye, metal-contg. phthalocyanine dye or oxazine dye. Thermosetting resin is e.g. novolak or polyimide. Photohardening resin is e.g. polyester (meth)acrylate or epoxy (meth)acrylate. Solvent for preparing a soln. of the resin contg. the dye in the salt form is e.g. methyl cellosolve or ethyl cellosolve.

USE/ADVANTAGE - used for e.g. solid camera element or colour LCD element. A thin film colour filter excellent in heat resistance and light resistance can be obtained from a coloured resin soln. formed by dissolving the dye in the salt form in a thermosetting resin soln. or a photohardening resin soln.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: COLOUR FILTER HEAT LIGHT RESISTANCE CONTAIN
THERMOSETTING RESIN
PHOTOHARDENABLE RESIN COLOUR DYE

DERWENT-CLASS: A89 E24 G06 L03 P81 P84 P85

CPI-CODES: A11-C02B; A12-L03D; E23; E25; E25-A; G06-D; L03-G02; L03-G05B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

G030 G563 H1 H100 H102 H161 H181 H401 H402 H481
H482 H581 H582 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M272 M273 M280 M281 M282 M312 M313 M314 M315 M316
M320 M321 M322 M331 M332 M333 M342 M383 M391 M392
M416 M620 M650 M781 M903 M904 Q130 Q140 Q348 Q454
R043

Ring Index

07541

Markush Compounds

199404-B4101-U 199404-B4102-U 199404-B4103-U 199404-B4104-U

Registry Numbers

1278P 1544S 1732U 1532P 1779P

Chemical Indexing M4 *01*

Fragmentation Code

A429 A430 A960 C316 C710 D021 D022 D029 E350 F011
F012 F013 F014 F015 F016 F432 F511 G011 G013 G015
G018 G019 G022 G023 G029 G100 G221 G331 H100 H102
H142 H211 H341 H342 H401 H402 H441 H442 H541 H602
H609 H641 H643 H721 J011 J131 J311 J331 J521 J522
K0 K353 K399 K431 K499 K534 L922 L941 L951 M121
M123 M125 M129 M133 M141 M145 M147 M149 M210 M211
M214 M231 M240 M273 M280 M281 M283 M311 M312 M320
M321 M332 M342 M373 M391 M411 M417 M510 M511 M520
M521 M530 M531 M540 M630 M781 M903 M904 Q130 Q140
Q348 Q454 R043 W002 W003 W004 W012 W013 W031 W032
W033 W034 W111 W124 W131 W334 W336

Ring Index

07541

Markush Compounds

199404-B4101-U 199404-B4102-U 199404-B4103-U 199404-B4104-U

Registry Numbers

1278P 1544S 1732U 1532P 1779P

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0016 0020 0031 0033 0034 0036 0132 0135 0156 0159 0162 0165 0168
0192 0206 0228 0231 1277 1282 1285 1288 2016 2020 2021 2180 2194 2199 2202 2208
2318 2321 2506 2507 2600 2602 2654 2807 3312

Multipunch Codes: 017 03& 04- 07- 08& 08- 140 141 143 15- 151 18& 18- 19& 19-
20& 226 231 24& 24- 265 27- 273 305 316 331 332 353 360 364 365 398 473 541 546
575 58- 59& 596 643 649 658 681 684 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-013127

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1994-022305

PAT-NO: JP405333207A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05333207 A

TITLE: COLOR FILTER

PUBN-DATE: December 17, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SAWAKI, KENJI

OHASHI, KAZUYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON KAYAKU CO LTD .

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04161628

APPL-DATE: May 29, 1992

INT-CL (IPC): G02B005/20, G03F007/004 , G09F009/30

US-CL-CURRENT: 430/541

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the color filter which is a thin film and has excellent heat resistance and light resistance by coloring a thermosetting resin or photosetting resin with 'dyes subjected to salt forming with specific paired ions.

CONSTITUTION: The color filter to be formed by using a colored resin soln. prepd. by dissolving dyes into the thermosetting resin or photosetting resin is colored with the dyes subjected to salt forming with the paired ions expressed by formula [A]. In the formula, A denotes 1 to 18C straight chain or branched alkyl ammonium which may be interrupted by one piece of oxygen atom, 2 to 6c alkanol ammonium or cyclohexyl ammonium. Particularly the metal-contg. phthalocyanine dye and yellow dye subjected to salt forming with the paired ions expressed by formula and/or nitro compd. as a green color filter is used preferably for obtaining the color filter having the excellent heat resistance and light resistance.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂が、下記
(1)式で示される対イオンで造塩された染料で着色され
てなるカラーフィルター。

〔A〕⁺ (1)

(式(1)に於いて、Aは1個の酸素原子によって中断
されていてもよい直鎖又は分枝した炭素数1乃至18の
アルキルアンモニウム、炭素数2乃至6のアルカノール
アンモニウム又はシクロヘキシルアンモニウムを表
す。)

【請求項2】熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂が請求項1
に記載の式(1)で示される対イオンで造塩された含金
属フタロシアニン染料、黄色染料及び/又は芳香族ニト
ロ化合物で着色されてなるカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラーフィルターに関
する。更に詳しくは、特定の染料を含有し、固体撮像素
子又はカラー液晶表示等に使用されうるカラーフィルタ
ーに関する。

【0002】

【従来の技術】VTR用カメラ等に用いられる固体撮像
素子又は、カラー液晶表示等に用いられるカラーフィル
ターは2種以上の色相に着色された微細な領域を画素と
して、固体撮像素子又は透明基板上に設けることによ
って形成されている。カラーフィルターは、三原色、即
ち、赤、緑、青から成るものと黄、マゼンタ、シアン
の補色系からなるものがある。カラーフィルターの分光
特性が、カラーテレビ等の色再現性や、カラーフィルタ
ーの耐熱、耐光性が製品の耐久性の良否を決定している
事は、言うまでもなく、使用目的等により、さまざまな
染料又は顔料による着色が試みられてきた。

【0003】熱硬化性樹脂溶液又は、光硬化性樹脂溶液
に、染料を溶解して用いる方法の場合、染料は樹脂が可
溶である溶剤と同一の溶剤に、可溶でなければならない。
しかしながら、従来用いられてきた染料は溶剤への
溶解性が良いものは、耐熱性及び/又は耐光性に劣り、
又逆に耐熱性及び/又は耐光性がよいものは、概して溶
剤への溶解性に劣るという性質がある。特に、耐熱性、
耐光性に優れた緑色(グリーン)のカラーフィルターを
得るのに有用な染料がなく、その開発が望まれていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記した
ような課題を解決するため、鋭意努力した結果、本発明
に至った。即ち、本発明は熱硬化性樹脂又は光硬化性樹
脂溶液に染料を溶解した着色樹脂溶液を用いるカラーフ
ィルターに於いて、染料として下記式(1)で示される
対イオンで造塩された染料で、着色されている事を特徴
とする耐熱、耐光性に優れたカラーフィルターを提供す
る。

【0005】〔A〕⁺

(1)

(式(1)中、Aは炭素数1~18の直鎖又は枝分れし
た1個の酸素原子によって中断されていてもよいアルキ
ルアンモニウム、炭素数2乃至6のアルカノールアンモ
ニウム又はシクロヘキシルアンモニウムを表す。)殊に
緑色(グリーン)のカラーフィルターとして上記式

(1)で示される対イオンで造塩された含金属フタロシ
アニン染料と黄色(イエロー)染料及び/又はニトロ化
合物の使用が耐熱性、耐光性の優れたカラーフィルター
を得る上で好ましい。

【0006】式(1)で示される対イオンを少くとも1
個含むアニオン染料は、通常の方法で合成された染料の
反応液又は、酸析または塩析により分離されたアニオン
染料の結晶を水に溶解した水溶液に、下記式(2)で表
されるアミンを、染料1モルに対し、1モル以上添加
し、酸性~中性で反応させることにより得られる。

〔B〕

(2)

(式(2)において、Bは炭素数1~18の直鎖又は枝
分れした1個の酸素原子によって中断されていてもよい
アミン又は炭素数2乃至6のアルカノールアミン又はシ
クロヘキシルアミンを表す。)

【0007】式(2)で表されるアミンの具体例として
は、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピ
ルアミン、iso-プロピルアミン、ブチルアミン、ペン
チルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミ
ン、ヘプシルオクチルアミン、デシルアミン、ラウリル
アミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、セチル
アミン、エチルヘキシルオキシプロピルアミン、ラウロ
キシプロピルアミン、カプロキシプロピルアミン、オク
タデシルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノール
アミン、イソプロパノールアミン、シクロヘキシルア
ミン等が挙げられるがこの限りでない。又、使用するア
ミンは1種又は2種以上の混合物であってもよい。

【0008】塩を形成するためのアニオン染料として
は、カラーインデックス(Society of Dyers and Colour
ist 発行)に記載されているアゾ染料、アゾ金属錯塩染
料アンスラキノン染料、含金属フタロシアニン染料、オ
キサジン染料、トリフェニルメタン染料、キサンチン
染料、インジゴイド染料が挙げられるが、耐熱性、耐光
性の点から、アゾ染料、アゾ金属錯塩染料、アンスラキ
ノン染料、銅、亜鉛、ニッケル、等を含む金属含有フタ
ロシアニン染料、オキサジン染料が好ましい。

【0009】又、必要により含金属フタロシアニン染料
と組み合わせ使用黄色染料の例としては、対イ
オンがNa⁺の状態、純水に溶解し、純水をリファレン
スとして吸光度を測定した場合、最大吸収波長に於ける
光学密度を3.0に合わせた透過率が400nm、42
0nm、450nm、500nm、500~700nm
で各々1.0%以下、1.0%以下、10%以下、50
%以下、90%以下であるアゾ染料、アゾ金属錯塩染料

が好ましい。

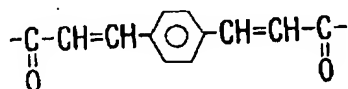
【0010】又、必要により含金属フタロシアン染料と組み合わせて使用するニトロ化合物としては、4, 4'-ジニトロスチルベン、2, 2'-ジスルホン酸の式(1)で示される対イオンで造塩された化合物ニトロフェノール類、ニトロナフタレン類、ニトロアンスラキノン類が挙げられるがこの限りではない。好ましいニトロ化合物としては、4, 4'-ジニトロスチルベン、2, 2'-ジスルホン酸の式(1)で示される対イオンで造塩された化合物2, 4-ジニトロフェノール、メタニトロフェノール、2-ニトロナフタレンが挙げられる。

【0011】熱硬化性樹脂としては、ノボラック、ポリイミド、エポキシ、ポリエステル、ユリア、メラミン樹脂等が使用される。殊に好ましい樹脂としては、アルカリ性水溶液に溶解容易なノボラック、ポリイミド前駆体が挙げられる。光硬化樹脂としては、感光基がポリマーに結合しており光により橋かけするもの、感光基がポリマーに結合していないが、重合開始剤、感光剤、増感剤を添加し橋かけするもの等が使用しうる好ましい態様としてはエチレン性不飽和二重結合をすくなくとも1つ以上有する光重合性化合物と皮膜形成性高分子結合剤と光重合開始剤とからなる樹脂組成物として使用する。

【0012】ここでエチレン性不飽和二重結合をすくなくとも1個以上有する光重合性化合物とは、光的作用により重合しうるもので、かつエチレン性不飽和二重結合を有する化合物であり、例えば、光架橋又は光重合可能な、モノマー、オリゴマー、プレポリマーとして、1価又は多価アルコールのアクリル酸又はメタアクリル酸のエステル類、多価アルコールと一塩基酸又は多塩基酸を縮合して得られるポリエステルプレポリマーに、(メタ)アクリル酸を反応して得られるポリエステル(メタ)アクリレート、ポリオール基と2個のイソシアネート基をもつ化合物を反応させた後(メタ)アクリル酸を反応させて得られるポリウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート、

【0013】

【化1】



【0014】を主鎖に有するポリエステル、シンナミリデン基を側鎖又は末端に有するポリマーなどが挙げられる。皮膜形成高分子化合物としては、前記の光重合化合物に相溶性のある有機高分子重合体を使用できる。その具体例としてはポリメタアクリル酸エステル又はその部分加水分解物、スチレンと無水マレイン酸の共重合体又はそのハーフエステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸アクリルニトリルなどの共重合可能

なモノマー群から選ばれたガラス転移点35℃以上である共重合体などが挙げられるが、これらのうちアルカリ性水溶液での現像を可能にするカルボキシル基等の酸性基をもつものが特に好ましい。皮膜形成高分子化合物の使用量は光重合性化合物に対し、重量比で1~4倍量で使用するのが好ましい。重合開始剤としては、チオキサントン系化合物、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン等が使用できる。

【0015】熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂の溶液を調製するための溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、イソプロピルセロソルブ、イソプロピルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジグリム、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が挙げられるがこの限りではない。これらの溶媒は固型分に対して重量比で1.5~15倍量使用するのが好ましい。染料の使用量としては、熱硬化性樹脂に対して30~150重量%好ましくは、40~120重量%である。又、光硬化性樹脂の場合は、光重合性化合物と皮膜形成性高分子結合剤との総量に対し、10~60重量%、好ましくは20~50重量%の範囲内で使用するのが好ましい。

【0016】本発明の染料を用いたカラーフィルターは、例えば次のようにして製造される。熱硬化性樹脂を使用する場合は、例えば、ノボラック樹脂等の熱硬化性樹脂と、光活性溶解度抑制剤(置換ナフトキノンジアジド化合物：例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホントリエステル等)と、染料を含む溶液を前記溶媒を用いて調製し、洗濯した基板(ガラス板、又はCCDのウエハプロセス済みのウエハ等)にスピンコーター等を用いて塗布し、プリベーク後、塗膜にマスクを当て光照射し、次にアルカリ剤を含む現像液にて処理し、未硬化部を洗い流す。十分に水洗を行い乾燥してカラーフィルターをえるという方法で製造される。

【0017】又、熱硬化性樹脂としてポリイミド前駆体を使用する場合は、ポリイミド前駆体と染料を含む液を前記同様に基板に塗付、プリベーク後、ポジタイプのフォトリソストをスピンコーター等で塗付し、プリベーク後、塗膜にマスクを当て光照射し、次にアルカリ剤を含む現像液にて処理した後、フォトリソストを剥離する。その後、ポストベークを行いカラーフィルターを得る。一方、光硬化性樹脂の場合には、光重合性化合物と皮膜形成性高分子結合剤、光重合開始剤と染料を含む溶液を前記溶媒を用いて調製し基板にスピンコーター等で塗付、プリベーク後マスクを当て光照射し、次に光照射された塗膜を、アルカリ剤を含む現像液にて処理し、未硬化部を洗い流す。十分に水洗を行い乾燥してカラーフィルターを得る。これらの方法において乾燥時の膜厚とし

5

では1.5 μ m以下が好ましい。

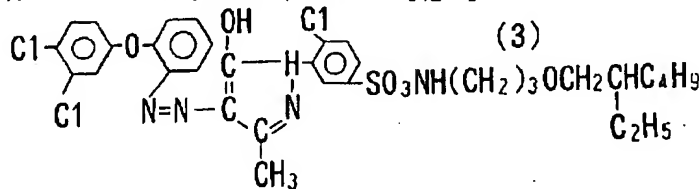
【0018】本発明のカラーフィルターにおいては使用する染料にNa、K等の金属を含まぬことから金属イオンの液晶等への溶出によるトラブルを防止することが出来る。又、本発明のカラーフィルターにおいて金属フタロシアニンと黄色染料又は芳香族ニトロ化合物とから得られるグリーンの膜はそれらの染料又は化合物による着色濃度がたかいので染色法によってグリーンの膜を作成したときのようにグリーンの膜だけを特に厚膜にする必要がないという利点がある。更に本発明のカラーフィルタ

【0019】

【実施例】実施例によって、本発明を更に詳細に説明する。実施例に於いて、部は重量部を示す。

【0020】実施例1

ポリイミド前駆体溶液セミコファイン910（東レ社製、商品名）7部、エチルセロソルブ10部、式（2）で表される染料0.7部、式（3）で表される染料1.0部シランカップリング剤KBM573が、0.03部から成る着色ポリイミド樹脂溶液をガラス基板上にスピ



【0024】こうして得られた緑色のカラーフィルターの耐光試験は次の様に行った。フィルターの表面をセロテープ（ニチバン社製、商品名）でおおい、酸素カットの状態にした後、UVカットフィルター（HOYA（株）製1-40）を介して、スガ試験機製 カーボンアークフェドメーターにて1時間露光試験をしたところ、最大透過率波長534nmの透過率は、露光剤の78%が77%になったにすぎず、極めて優れた耐光性であった。又、250℃、1時間のオープン中での耐熱性テストでも同様な優れた結果が得られた。式（2）で表される染料は以下の様にして合成した。

【0025】通常の方法で合成された式（4）の染料10.8部を純水300部に溶解した溶液に、アミン（NH2（CH2）3CH（C2H5）（C4H9）7.9部と塩酸4.7部とからなる水溶液300部を添加し、50～60℃で1時間攪拌後、固液分離し、得られた結晶を、乾燥する事により得られる。

【0026】

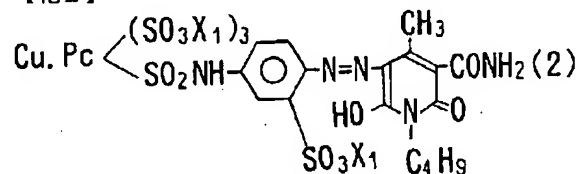
【化4】

6

*ジタイプのフォトレジストであるマイクロボジット1400-27（シープレイ・ファースト社製、商品名）を用いてスピナーでコーティングし110℃で3分間熱処理して紫外線露光後、アルカリ現像液MF-312（シープレイファスト社製）で現像した後、セロソルブアセテートにデIPPINGしてフォトレジストを剥離後、200℃で30分加熱し緑色の着色パターンを得た。この着色パターンの最大透過率波長534nmに於ける透過率は78%であり、膜厚は1.0 μ mであった。

【0021】

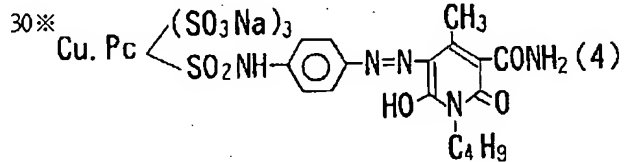
【化2】



【0022】式（2）に於いて、X1はNH3（CH2）3OCH2CH（C2H5）（C4H9）を表す。又、Cu、Pcは銅フタロシアニン骨格を示す。

【0023】

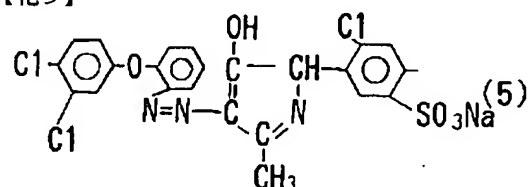
【化3】



【0027】（式（4）に於いてCu、Pcは、銅フタロシアニン骨格を表す。）又式（3）の染料は、式（5）の染料57.5部を純水に溶解した溶液に、アミン（NH2（CH2）3CH（C2H5）（C4H9）19.6部と塩酸11.7部を純水に溶解した溶液を添加し、50～60℃で1時間攪拌後、固液分離し、得られた結晶を乾燥する事により得られる。

【0028】

【化5】



【0029】比較例1

実施例1に於いて、式(2)、(3)で表される染料の代わりに式(4)で表される染料のみを使用する以外は、実施例に準じて操作を行い、緑色のパターンを得た。しかし、式(4)で表される染料は、ポリイミド前駆体溶液7部とエチルセロソルブ10部の溶液に対し、0.3部しか溶けず、最大透過率波長530nmに於ける透過率は89.5%であり、最大透過率波長より長波長域に於ける最小透過率は、実施例1における値4.8%に対し、11.7%と高く、実施例1と同様な分光特性を得るには、膜厚を実施例1の2倍以上にする必要があった。

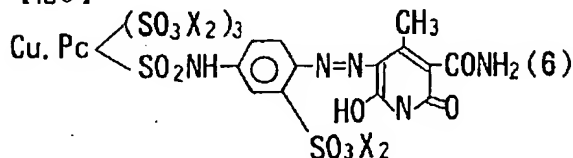
【0030】又、実施例1と同様な方法で耐光試験を行ったところ、最大吸収波長534nmに於ける透過率は78.8%となり、極めて大きな劣化状態となった。

【0031】実施例2

ポリイミド前駆体溶液セミコファイン910(東レ社製 商品名)7部、式(6)で表される染料0.84部を含むN-メチルピロリドン溶液5.6部、ジニトロフェノール0.25部から成る着色ポリイミド溶液をガラス基板上にスピンコート法によりコーティングし着色被膜を形成し、次いで、そのガラス基板をオープンで80℃、30分加熱した後、150℃、20分プリベークした。これに、ポジタイプのフォトレジストであるマイクロボジット1400-27(シープレイ・ファースト社製 商品名)を用いてスピンコーターでコーティングし110℃で3分間熱処理して紫外線露光後、アルカリ現像液MF-312で現像後セロソルブアセテートにディッピングしてフォトレジストを剥離し、200℃で30分間加熱して緑色の着色パターンを得た。この着色パターンの最大透過率波長533nmに於ける透過率は78%であり、膜厚は1.0μmであった。

【0032】

【化6】



【0033】式(6)において、X₂は、オクタデシルアンモニウムNH₃(CH₂)₁₇CH₃を表わし、Cu, Pcは、銅フタロシアニン骨格を表す。こうして得られ

た緑色のカラーフィルターの耐光試験を実施例1と同様に行ったところ、実施例1と同様に極めて優れた結果が得られた。耐熱性についても同様であった。

【0034】式(6)で表した化合物は、以下の様に合成した。通常の方法で合成された実施例1に於ける式(4)の染料10.8部を純水300部に溶解した溶液に、ドデシルアミンNH₂(CH₂)₁₇CH₃10部と塩酸4.7部を純水300部に溶解した溶液300部を添加し、50~60℃で1時間攪拌後、固液分離し得られた結晶を乾燥する事により得られる。

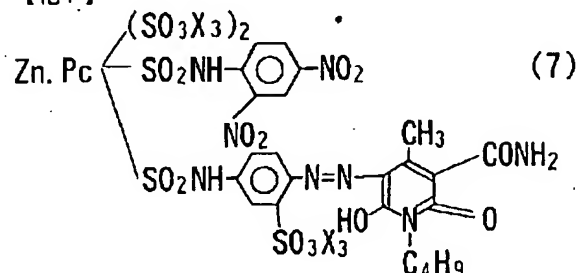
【0035】実施例3

ポリイミド前駆体溶液セミコファイン910(東レ社製 商品名)7部、メチルセロソルブ12部、式(7)で表される染料0.66部、式(8)で表される染料0.9部から成る着色ポリイミド樹脂溶液をガラス基板上にスピンコート法によりコーティングし着色被膜を形成し、次いでそのガラス基板をオープンで80℃、30分加熱した後150℃、20分プリベークした。

【0036】これに、ポジタイプのフォトレジストであるマイクロボジット1400-27(シープレイ・ファースト社製 商品名)を用いて、スピンコーターでコーティングし110℃で3分間熱処理した紫外線露光後、アルカリ現像液MF-312(シープレイファスト社製)で現像した後、セロソルブアセテートにディッピングして、フォトレジストを剥離後、200℃で30分加熱し緑色の着色パターンを得た。この着色パターンの最大透過率波長540nmに於ける透過率は、80%であり膜厚は0.98μmであった。

【0037】

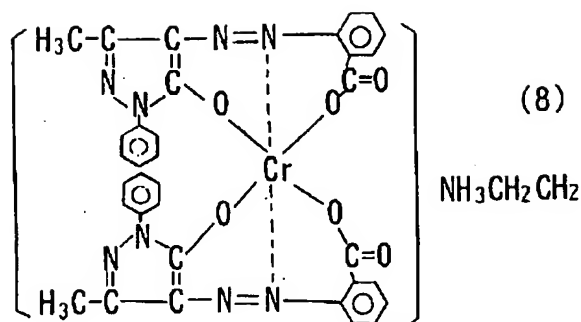
【化7】



【0038】式(7)に於いてX₃は、NH₃ CH₂ C H₂ CH₂ CH₃を表しZn, Pcは亜鉛フタロシアニン骨格を表す。

【0039】

【化8】

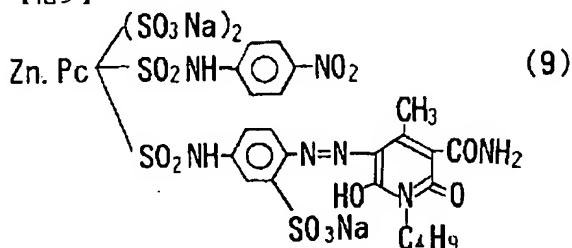


【0040】こうして得られた緑色のカラーフィルターの耐光試験を実施例1と同様な方法で行ったところ、最大吸収波長540nmの透過率は、露光前の80%が78%になったに過ぎず極めて優れた結果が得られた。

【0041】式(7)の染料は、通常の方法で合成された式(9)の染料10部を水300部に溶解した溶液に、アミン $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 2.3部を塩酸3.5部とからなる水溶液300部を添加し50~60℃で1時間攪拌し、固液分離し得られた結晶を乾燥する事により得られる。式(8)の化合物は、通常の方法で合成された式(10)の染料より、アミンとの反応により同様に得られる。

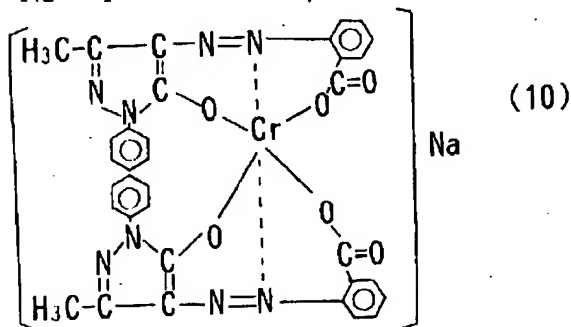
【0042】

【化9】



【0043】

【化10】



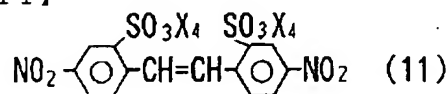
【0044】実施例4

実施例3に於いて、式(11)のニトロ化合物を使用する以外は、実施例3と同様にして緑色のカラーフィルターを得た。最大透過率の波長539nmに於ける透過率は80%であり、実施例1と同様な耐光性試験を行ったところ、耐光テスト後の最大透過率波長539nmに於

*ける透過率は76%と極めて優れた結果が得られた。

【0045】

【化11】



【0046】(式(11)に於いて、 X_4 は $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ を表す。)式(11)のニトロ化合物は、通常の方法でつくられた式(12)のニトロ化合物4.7部とトリエタノールアミン0.2部と塩酸0.2部純水300部から成る溶液を、70℃で10時間、pH7.2を保ちながら攪拌し得られる。

【0047】実施例5

ポジ型フォトレジストHunt 256 Positive Photoresist (Philips A Hunt chemical Corporation)に実施例1に於ける式(2)の染料6重量%、式(3)の染料5重量%、並びにメタニトロフェノール2重量%を含む着色樹脂液をガラス基板上にスピンコーターでコーティングする事によって緑色の着色被膜を形成し、そのガラス基板を、加熱したホットプレート上で、95℃で5分間乾燥させ、次に、所定パターンを有するマスクを介して面照度7.5mw/cm²のUV照射を45秒間行った後、現像液H-427 (Philips A Hunt chemical Corporation)を用いて、120秒間の浸漬により行い純水で40秒間すすぎ、次いでホットプレートで180℃、3分間加熱し、緑色のカラーフィルターを得た。

【0048】この様にして得た緑色のカラーフィルターの最大透過率の波長539nmに於ける透過率は81%であり、膜厚は1.1μmであった。実施例1と同様な方法で、耐光テストを行ったところ、耐光テスト後の最大透過率波長539nmに於ける透過率は79%となり極めて優れた耐光性が得られた。

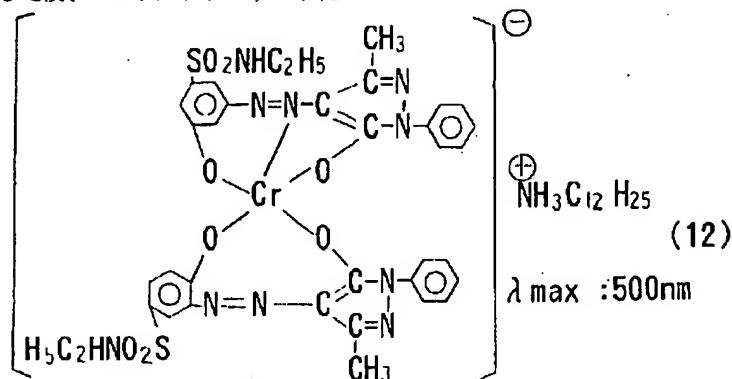
【0049】実施例6

ポリイミド前駆体溶液セミコファイン910 (東レ社製 商品名) 7部、N-メチルピロリドン10部、式(12)で表される染料0.6部から成る着色ポリイミド樹脂溶液をガラス基板上にスピンコート法によりコーティングし着色被膜を形成し、次いで、そのガラス基板をオーブンで80℃、30分加熱した後、150℃、20分プリバークした。これに、ポジタイプのフォトレジスト

12

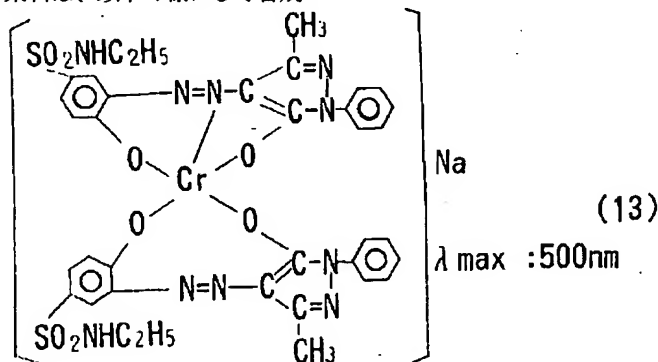
*ディッピングしてフォトレジストを剥離し赤色の着色パターンを得た。

【化12】



※した。通常の方法で合成された式(13)の染料16部を含む水溶液500部アミンNH₂C₁₄H₂₉ 4.7部、塩酸2.3部を含む水溶液200部を添加し、55～65℃で1時間攪拌後、固液分離し得られた結晶を固液分離する事により得られる。

【化13】



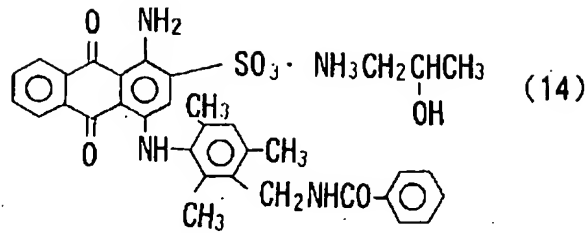
★加熱し、実施例6と同様な赤色のカラーフィルターを得た。この赤色のカラーフィルターの膜厚は0.65μmであり、耐光性、耐熱性共に、実施例6と同様に優れていた。

0 【0055】実施例8
実施例6 に於いて式(12)で表わされる染料の代わりに式(14)で表される染料0.5部を使用する以外は実施例6と同じ方法により、青色の着色パターンを得た。

【化14】

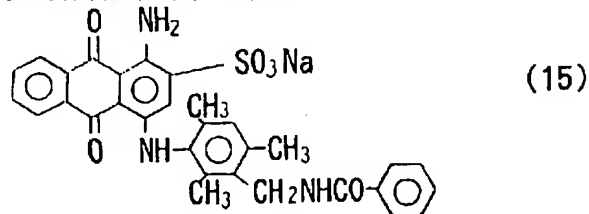
13

14



【0057】青色着色部の分光透過率曲線を測定したところ、450nmに於ける透過率は、78%であり、540nmに於ける透過率は2%であった。膜厚は0.62μmとなり、好ましい薄膜が得られた。実施例1に於ける方法と同一の方法により、耐光、耐熱性のテストを行ったところ、450nmに於ける透過率は、78%が76%になったにすぎず優れた耐性を示した。

【0058】式(14)で表される染料は、式(15)*



【0060】実施例9

実施例7に於いて式(12)で表される染料の代わりに式(16)の染料を用いる以外は、実施例7と同じ操作を行い青色の着色パターンを得た。青色着色部の分光透過率曲線を測定したところ、450nmに於ける透過率は、77%であり、540nmに於ける透過率は5%で※

*の染料11.6部を含む水溶液300部に、イソプロパノールアミン1.7部、塩酸2.4部を含む水溶液200部を添加し、60~70℃で、pH7.2を保ちながら2時間攪拌後、固液分離し、固形分を乾燥し得られる。

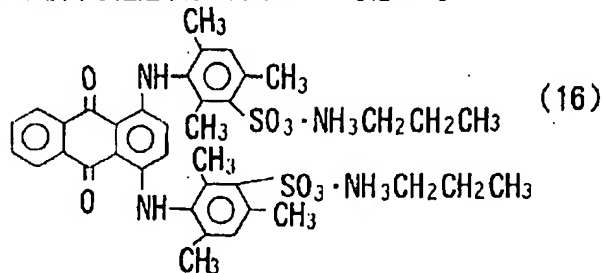
【0059】

【化15】

※あった。膜厚は0.65μmであった。実施例1と同一の方法により耐光、耐熱性のテストを行ったところ、450nmに於ける透過率は77%が76%になったにすぎず、優れた耐性を示した。

【0061】

【化16】



【0062】式(16)の染料は、式(17)の染料13.8部を含む400部の水溶液に、n-プロピルアミン1.3部と塩酸2.4部を含む水溶液200部を添加し、55~65℃で2時間攪拌後、固液分離し得られる。

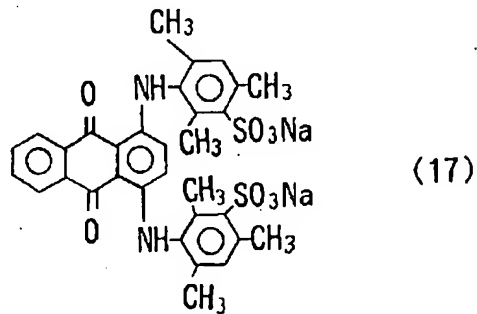
【0063】

【化17】

★

40

★



【0064】実施例10

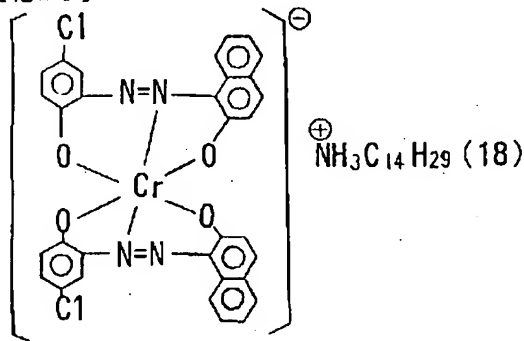
アーコケミカル製 SMA-2625、(スチレンマレイン酸共重合ハーフエステル体)10g、ジベンタエリスリトール、ヘキサアクリレート5g、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニ

15

ル) -ブタノン0.3g、2,4-ジエチルチオキサントン0.2g、エチルセロソルブアセテート33gからなる溶液に、式(18)で表される染料6.5gを溶解した溶液をガラス基板上にスピンコート法によりコーティングし着色被膜を形成し、100℃で5分間乾燥した。得られた塗膜上に10%ポリビニルアルコール水溶液をスピンコーターにて塗布し、100℃で5分間乾燥した。この様にして得られた塗膜を、所定のパターンを有するマスクを介して面照度7.5mw/cm²のUV照射を20秒間行った後、100℃で15分間プリベイクした。その後、現像液である1%の炭酸ナトリウム水溶液に1分間浸漬後、純水で40秒間すすぎ黒色のカラーフィルターを得た。この様にして得た黒色のカラーフィルターの最大透過率は0.1%であり、ブラックマスク用の優れたフィルターが得られた。

【0065】

【化18】

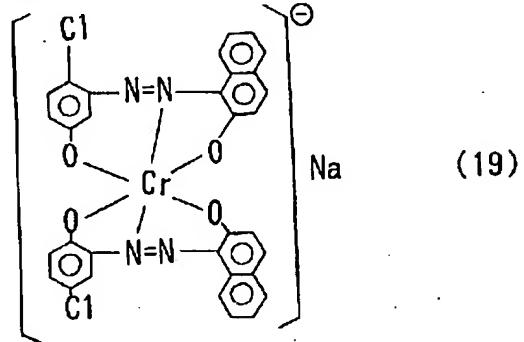


16

【0066】式(18)の染料は以下の様にして合成した。通常の方法で合成された式(19)の染料1.1部を含む水溶液500部に、アミンNH₂C₁₄H₂₉ 4.7部、塩酸2.3部を含む水溶液200部を添加し、55~65℃で1時間攪拌後、得られた結晶を固液分離する事により得られる。

【0067】

【化19】



20 【0068】

【発明の効果】熱硬化性樹脂溶液、又は光硬化性樹脂溶液に染料を溶解した着色樹脂溶液から、つくられるカラーフィルターが薄膜であり、かつ、耐熱、耐光性に優れているものが得られる。